

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭57-197023

⑤ Int. Cl.³
B 01 D 53/34
C 01 G 23/02
25/04

識別記号
1 3 4

府内整理番号
8014-4D
6977-4G
7202-4G

④ 公開 昭和57年(1982)12月3日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑥ 塩化炉廃ガスの処理方法

⑦ 特 願 昭56-80066

⑧ 出 願 昭56(1981)5月28日

⑨ 発 明 者 松本吉正

茅ヶ崎市茅ヶ崎511番地グリー
ンハイツ3号棟405号

⑩ 発 明 者 水野忠哉

茅ヶ崎市茅ヶ崎857番地4号

⑪ 発 明 者 佐藤秀宏

茅ヶ崎市香川1030番地

⑫ 発 明 者 小山健児

神奈川県三浦郡葉山町1066番地

⑬ 出 願 人 東邦チタニウム株式会社

東京都港区虎ノ門一丁目26番5
号

明細書

1. 発明の名称

塩化鉄廃ガスの処理方法

2. 特許請求の範囲

団塩化チタンまたは団塩化ジルコニアの製造において、塩化鉄から排出される廃ガス中から、塩化物を主体とする有害物質を除去する目的で、該廃ガスを十分に水洗した後、露点が5℃以下になるまで水分を除去した上で活性炭で吸着処理を行なうことを特徴とする塩化鉄廃ガスの処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は団塩化チタンまたは団塩化ジルコニアの製造における塩化鉄からの廃ガス中から、塩化物を主体とする有害物質を除去する方法に係り、更に詳しくは該塩化鉄から排出されるCO₂を主体とする廃ガスを先ず十分に水洗することにより可溶性限り含まれる各種の塩化物を除去した後、露点が5℃以下になるまで水分を

除去した上で、更に活性炭による吸着処理を行なうことを特徴とする塩化鉄廃ガスの処理方法に関するものである。

団塩化チタンまたは団塩化ジルコニアの製造の塩化炉から排出される廃ガスは、主体のCO₂の他にCOと少量ではあるが多種多様の塩化物を含んでいる。団塩化チタンの製造についてのみ例示しても塩化鉄廃ガス中には原料鉱石中の各種の金属成分の塩化物およびH₂O、O₂等の塩化物が含まれている。これを具体的に列挙すると TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、FeO₂、SnO₂等の金属塩化物、H₂O₂、CH₃COOC₂H₅、CH₃COOC₂H₅等のH₂Oを含む水酸化塩化物、CO₂、CO₃、SO₂、SO₃等のO₂やSの塩化物等々であり、また炉内の反応情況の悪い場合には未反応のフリーオ₂が混じることもあり得る。

これ等の塩化物の殆んどは水と接触すると加水分解反応を起してH₂O₂と水酸化物および酸塩化物になる。従つて前記塩化鉄廃ガスを水およびアルカリ水溶液で洗浄することによつて含ま

れる塩化物の大部分を除去することが可能であり、この方法は從来から広く実施されている。しかし、この方法では廻ガス中に残留する塩化物の濃度を現行の法規制値である HCl 換算値で 5 ppm 以下（神奈川県条例の場合）にまで下げるることは容易ではない。また廻ガスの主体が CO₂ であるため、アルカリ水溶液で洗浄すると水に対する溶解度の小さい炭酸塩が生じ、洗浄設備の開塞を起したり、これを分離して廻収する等の処理が必要になつたりする不都合もある。

一方、田塩化チタンの製造について、廻ガス中に比較的多く含まれる田塩化チタンを先ず活性炭に吸着させて回収した後の廻ガスを通常の水洗およびアルカリ洗浄する公知例もある。しかしこの例の場合は田塩化チタンの回収が目的で田塩化チタンの量が比較的多いため、活性炭の吸着能がすぐに低下し頻繁に面倒な再生処理をする必要がある上に、廻ガス中の残留塩化物濃度も通常の水洗、アルカリ洗浄処理と同程度にしか下がらない。

以下本発明の実施の態様を具体的に説明する。田塩化チタン或いは田塩化ジルコニウム製造の塩化炉の廻ガスは通常 HCl 換算で 1 ~ 5 % の塩化物を含んでいるが、これを先ず数段に構成した水洗塔により十分に水洗する。洗浄水は循環使用して固形物が析出しない程度の酸性を保つよう心にすることが望ましい。最終段水洗塔出口にはミスト分離器を設けてミストの捕集を行なう。次にこの廻ガス中の水分を露点 30 ℃ 以下にまで除去するのであるが、コールドトラップの使用が好適である。このようにして水洗塔入口では HCl 換算 1 ~ 5 % もあつた廻ガス中の塩化物濃度は活性炭塔入口では 50 ~ 100 ppm 程度に低下する。これ等すべての設備は耐酸性材料を用いる必要がある。尚、この工程で排出される酸性水は廻水処理設備にそのまま送つてアルカリで中和処理する。

廻ガスは次に活性炭塔で吸着処理を行なう。活性炭塔は 2 基設けて一方の活性炭塔の吸着能力が落ちた場合他方に切り替える。その間に前者

以上のような公知技術に対し、本発明は水洗処理と活性炭による吸着処理を効果的に組合せて前記廻ガス中の残留塩化物濃度を、大巾に低下させることを可能にしたものである。

即ち、本発明方法の特徴は水洗処理によって前記廻ガス中の塩化物を極力除去した後に、残留する微量の塩化物を更に活性炭に吸着させるので活性炭の吸着能を長期間低下させずに使える点にあると共に、廻ガス中の水分が活性炭の吸着性能に悪影響を及ぼす事実を見出して、水洗した廻ガスから水分を十分除去した後に活性炭に接触させることにより、廻ガス中の塩化物濃度を従来公知の方法では容易でなかつた HCl 換算 5 ppm 以下にまで下げるこことを可能にした点にある。

本発明において活性炭で吸着する前の廻ガス中の水分を露点 30 ℃ 以下と限定した理由は、水分がこの値以上では活性炭吸着によつて廻ガス中の塩化物濃度を HCl 換算で 5 ppm 以下にすることは困難だからである。

の活性炭塔の活性炭再生処理を行なえるよう構成する。活性炭充填層の高さは 400 ~ 600 mm 程度、空塔速度は 0.3 m / sec 以下が好適である。活性炭塔出口では廻ガス中の塩化物濃度は HCl 換算 1 ~ 2 ppm 以下が得られる。塩化炉の反応情況が実験してアリ - オリが混入するこがあつても十分吸着除去することができる。

活性炭の吸着能力は飽和吸量がある量に達すると急激に低下するので再生が必要になる。その周期は処理廻ガス量によるが通常 2 ~ 3 週間である。

吸着能力が低下した活性炭はアルカリ水溶液を使用して簡単に再生することができる。即ち、活性炭は塔内に充填したままアルカリ水溶液を循環させ、中性ないしアルカリ性を呈した時点で空気を通して乾燥することにより再生を終了する。但し、再生時に若干ずつ減量していくので適宜に不足分を補充する。また再生を繰返すことによつて再生後の吸着能力の持続性が漸々低下していくので定期的に取出して加熱再生

を行なう必要がある。

尚、 SO_2 中に含まれる HCl そのものは水による洗浄ではほぼ完全に除去し得るが、活性炭にはあまり吸着されないことは良く知られた事実である。従つて本発明方法においては水洗処理を十分に行なつて HCl そのものは極力取除いた後に活性炭による吸着処理を行なうことが肝要である。

活性炭は通常酸性ガス吸着剤として市販されているものを用い、圧力損失の少ないもの選好を以て。また、活性炭の吸着はその極微細な多孔質体が基をなしているのでアルカリ洗浄による再生のみでは完全とはいえない。定期的に取出して加熱による完全再生を必要とするとは前述の通りである。

以上詳述の通り本発明は従来斯かる塩化鉛廻ガスの処理において非常に難かしい問題であつた廻ガス中の塩化物濃度を HCl 換算 5 ppm 以下に低下させることを解決した。更に本発明はその装置が極めて簡便にして操作上も安全である。

一ル水ースで接続して四塩化チタン製造の塩化鉛廻ガスを通した。

廻ガスは本装置の後に送風器を接続して吸引し、 $0.3 \text{ m}^3/\text{min}$ の流速で装置内に通した。この廻ガス中の塩化物濃度は HCl 換算の平均値で 3% (30000 ppm) であつた。

廻ガスは先ず 3 台の水洗塔で洗浄し、次いでガス冷却器で -2°C まで冷却した後ミスト分離器を通した。ミスト分離器出口の廻ガス中の塩化物濃度は HCl 換算 5.0 ppm であつた。次にこの廻ガスを活性炭塔に通したところ活性炭塔出口では廻ガス中の塩化物濃度は HCl 換算の平均値で 1~2 ppm である。フリオムは全く検出されなかつた。また、この実験において 24 箱の活性炭が処理した廻ガスの量は約 2000 m³ であつた。

比較例

実施例と同様の四塩化チタン製造の塩化鉛廻ガスを 10 台に分けた水洗塔で十分に水洗した。次いで精石灰水溶液による洗浄、更に苛性ソ-

使用する処理剤等も譲渡し使用できる等、工業的実用上極めて有益である。

次に本発明を実施例より比較例に基き更に具体的に説明する。

実施例

内径 150 mm、高さ 1000 mm の硬質ビニール管の中央内部に $30 \times 30 \text{ mm}$ の磁器鋼ラシヒーリングを約 500 mm の厚さで充填した水洗塔 3 台を設置し、水洗塔内部にはガス流と逆方向に 200 mm の水を散布した。次に内管が 100 mm、外管が 150 mm、長さ 800 mm のステンレスの二重管の内部にステンレスの切削屑をつめたガス冷却器を用意し、内外筒間に -3°C のエチレングリコールを流した。更に水洗塔と同じ管にアクリル板を 700 mm の厚さに充填したミスト分離器を設けた。また、活性炭塔は水洗塔と同じ仕様のものに内部充填物として活性炭を約 300 mm (24 箱) の厚さに充填した。以上の装置を水洗塔、ガス冷却器、ミスト分離器、活性炭塔の順で 6.5 m の軟質ビニ

ルによる洗浄を行なつた。苛性ソーダ洗浄後の廻ガス中の塩化物濃度は HCl 換算 1.0 ppm であつた。

特許出願人 東邦テクニカル株式会社